

# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent: 02208823

PUBLICATION NUMBER : 04035733  
PUBLICATION DATE : 27-03-92

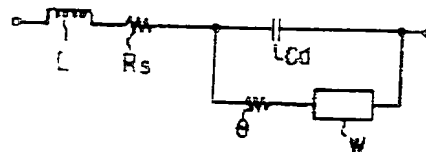
APPLICATION DATE : 07-08-90  
APPLICATION NUMBER : 02208823

APPLICANT : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD;

INVENTOR : YAMAGUCHI KOJI;

INT.CL. : G01R 31/36

TITLE : JUDGING METHOD OF LIFE FOR  
STATIONARY LEAD ACCUMULATOR



ABSTRACT : PURPOSE: To easily and accurately detect the service life of a battery by a method wherein an internal impedance of the battery is measured with different frequencies, each value of elements of an impedance equivalent circuit is calculated based on the measured impedance, and the calculated value is compared with an initial value, thereby to estimate the life of the battery.

CONSTITUTION: An internal impedance equivalent circuit of a battery is formed in such relation as shown in the drawing among an inductance component L of a pole column, a strap, a grid body etc., an electrolyte resistance Rs, a capacity of an electric double layers Cd, a load moving resistance  $\theta$ , and a Warburg impedance W and the like. A synthesizing impedance of the equivalent circuit calculates at least one value of the electric double layer capacity Cd, load moving resistance  $\theta$ , Warburg factor and the like, and compares the calculated value with the corresponding initial value. Accordingly, the data related to the state of the battery such as the quantity of the effective reactive substance, surface area or the like can be properly estimated. The service life of the battery can be easily and accurately detected without measuring the discharge capacity of the battery.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

## 公開特許公報 (A) 平 4-95788

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>  
G 01 R 31/36識別記号 庁内整理番号  
A 8606-2G

⑥ 公開 平成 4 年 (1992) 3 月 27 日

特許請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

④ 発明の名称 据置用鉛蓄電池の寿命判定方法

⑨ 特 願 平 2-208823

⑩ 出 願 平 2 (1990) 8 月 7 日

⑪ 発 明 者 工 藤 彰 彦 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神戸電機株式会社  
 ⑫ 発 明 者 弘 中 健 介 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神戸電機株式会社  
 ⑬ 発 明 者 山 口 浩 司 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神戸電機株式会社  
 ⑭ 出 願 人 新神戸電機株式会社 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号  
 ⑮ 代 理 人 弁理士 松本 英俊 外 1 名

明 細 書

## 1. 発明の名称

据置用鉛蓄電池の寿命判定方法

## 2. 特許請求の範囲

寿命を判定すべき鉛蓄電池の内部インピーダンスを数種の異なる測定周波数で測定して得た測定値を、

極柱、ストラップ、格子体等のインダクタンス成分 (L)、電解液抵抗 (R<sub>s</sub>)、電気二重層容量 (C<sub>d</sub>)、電荷移動抵抗 (θ)、及びワールブルグ・インピーダンス (W) 等の合成よりなるインピーダンス等価回路のインピーダンスにあてはめて計算して、前記電解液抵抗 (R<sub>s</sub>)、電気二重層容量 (C<sub>d</sub>)、電荷移動抵抗 (θ)、及びワールブルグ係数 (σ) の少なくとも 1 つの値を算出し、該算出値をそれぞれの初期の値と比較することにより電池の寿命を判定することを特徴とする据置用鉛蓄電池の寿命判定方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、据置用鉛蓄電池の寿命判定方法に関するものである。

〔従来の技術〕

据置用鉛蓄電池の寿命判定方法としては、従来から、電池の放電容量を実測する方法や電解液比重を測定する方法が用いられてきた。前者の放電容量を実測する方法では放電用負荷が大きくなって、測定にも時間と労力とを必要とする点で実際的でないことから、後者の電解液比重を測定する方法が最も一般的に行われてきた。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、陰極吸収式の据置用密閉形鉛蓄電池では、密閉形であるために電解液比重の測定が困難であるという問題がある。

本発明の目的は、上記の問題に鑑み、放電容量の実測や電解液比重の測定を行うことなく、据置用鉛蓄電池の寿命を判定する方法を提案することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記の課題を解決するために、本発明に係る据

に第1図の如き等価回路は、図示の如き鉛蓄電池の内部インピーダンスを所定の数値の異なる測定周波数で測定して得た測定値を、極性、ストラップ、格子等のインダクタンス成分 $L$ 、電解液抵抗 $R_s$ 、電気二重層容量 $C_d$ 、電荷移動抵抗 $\theta$ 、及びワールブルグ・インピーダンス $W$ 等の合成よりなるインピーダンス等価回路のインピーダンスにあてはめて計算して、前記電解液抵抗 $R_s$ 、電気二重層容量 $C_d$ 、電荷移動抵抗 $\theta$ 、及びワールブルグ係数 $\sigma$ の少なくとも1つの値を算出し、該算出値をそれぞれの初期の値と比較することにより電池の寿命を判定する。

#### 〔作用〕

本発明の寿命判定方法を用いると、前記の等価回路構成要素の算出値の経時変化から、有効反応活物質の量及び表面積、並びに活物質に対する電解液の拡散状態等の詳細な電池状態に関する情報を適切に推定できる。これにより、電池の放電容量を実測することなく、また、据置用密閉形鉛蓄電池のような電解液の比重測定が困難な電池でも

容易、正確に寿命を判定できる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

据置用鉛蓄電池の内部インピーダンスは、第1図に示したようなインピーダンス等価回路のインピーダンスで表わされる。同図の $L$ は極性、ストラップ、格子等のインダクタンス成分、 $R_s$ は電解液の抵抗を主とする電解液抵抗、 $C_d$ は活物質と電解液界面の電気二重層容量、 $\theta$ は活物質と電解液間の電荷の授受に伴う電荷移動抵抗、 $W$ は電解液の拡散に起因するワールブルグ・インピーダンスで、これらが図示の関係にあって電池の内部インピーダンス等価回路を形成する。

この等価回路の合成インピーダンス $Z$ は、ワールブルグ・インピーダンス $W$ のワールブルグ係数を $\sigma$ とすると、角周波数 $\omega$ の関数として次式で表わされる。



$$Z(\omega) = R_s + j\omega L + \frac{1}{j\omega C_d + \frac{1}{\theta + \frac{\sigma}{j\omega} - j\frac{\sigma}{j\omega}}}$$

第2図は据置用鉛蓄電池の内部インピーダンス実測値と、上記等価回路のインピーダンス軌跡(計算値)とを併せ示したもので、一般にコール・コールプロットと呼ばれるものである。

実測した電池は容量が200Ahのもので、測定周波数範囲は0.1Hz~1kHzである。同図に見られるように、周波数が1~100Hz程度では実測値と等価回路の計算値とがよく一致し、等価回路の表現が妥当であることがわかる。

等価回路を構成する前述の電解液抵抗 $R_s$ 、電気二重層容量 $C_d$ 、電荷移動抵抗 $\theta$ 、及びワールブルグ係数 $\sigma$ 等の各要素は、電池が寿命に至る場合、次段に示す原因により変化するものと考えられる。

要素	変化	原因
電解液抵抗 $R_s$	増大	活物質の硫酸鉛化による電解液比重大の低下
ワールブルグ係数 $\sigma$	増大	活物質の硫酸鉛化による細孔閉塞による拡散悪化
電荷移動抵抗 $\theta$	増大	有効反応活物質量の減少
電気二重層容量 $C_d$	減少	有効反応活物質面積の減少

従って、数種の異なる周波数による内部インピーダンスの実測値を等価回路のインピーダンスにあてはめて、前記各要素の値を計算・算出することにより電池の性能状態が推定でき、算出値を初期値と比較することにより容易、正確に電池の寿命判定を行うことができる。

第3図は電池の内部インピーダンス測定手段の概要を示したもので、1は被測定電池、3はインピーダンス特性検出器、2は上記両者の間に介挿接続されたポテンシオスタットである。ポテンシオスタットは、ある電位を印加した時の電流を測

定するポテンシオスタットと等価回路を構成し、電圧の値を測定するポテンシオスタット・モードとを有する。本実施例では、ポテンシオスタットをボルボスタット・モードで用い、周波数分析器3よりポテンシオスタット2を介して電池1に一定振幅の数の異なる周波数の交流電流を流し、ポテンシオスタット2の電流モニタ出力と電圧モニタ出力（試料に通電された電流と発生する電圧を出力する端子）を周波数特性分析器3の入力に接続し、電流モニタ出力と電圧モニタ出力の測定値から、周波数に応じた電池1の内部インピーダンスを求める。

次に、具体例として200Ahの据置用密閉形鉛蓄電池に対して高温での加速寿命試験を行い、1～100Hzの間の11種類の周波数で測定した内部インピーダンスの各測定値を用いて算出した各要素の経時的な推移を第4図～第7図に示す。各要素の計算は、非線形最小二乗法の一様であるマルカート法を用いる。具体的には、等価回路の各定数に適当な初期値を与え、この定数で計算し

た各回路定数における最小二乗法による、測定値のインピーダンスの値が最小になるように等価回路の各定数の値を変えてゆき、差が一定値以下になった場合にはこの値を算出する定数を用いる。この計算方法及び計算式は当業者に公知であるため、詳細は省略する。なおこの計算はコンピュータを用いて簡単に行うことができる。

第4図は電解液抵抗 $R_s$ の推移、第5図は電気二重層容量 $C_d$ の推移、第6図は電荷移動抵抗 $\theta$ の推移、また第7図はワールブルグ係数 $\sigma$ の推移を示したものである。第8図は、併せて実測した放電容量の推移を示したものである。

第4図に示されるように、電解液抵抗 $R_s$ は150日前後より増大して電解液比重が低下していることが推定され、第5図に示されるように、電気二重層容量 $C_d$ は徐々に減少して有効活物質の反応面積が減少していることが推定される。また、第6図に示されるように、200日前後より電荷移動抵抗 $\theta$ が推定され、第7図に示されるように、ワールブルグ係数 $\sigma$ が200日前後より増大して

いることから活物質の硫酸鉛化により電解液の活物質への拡散が悪化していることが推定される。

他方、第8図に見られるように放電容量の実測値も200日前後から容量が急激に低下して230日で寿命終期となっている。以上のことから、前述の等価回路の各要素のいずれか又は全部の計算値をそれぞれの初期値と比較することにより電池の寿命判定を行うことができる。

#### 〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明によれば、鉛蓄電池の内部インピーダンスを種々の異なる周波数で実測し、該実測値に基づいてインピーダンス等価回路の各要素の値を計算し、算出値を初期値と比較することにより電池の寿命を判定するので、電池の放電容量を実測することなく、また据置用密閉形鉛蓄電池のような電解液の比重測定が困難な電池でも容易且つ正確に寿命判定を行うことができる。更に、上記等価回路各要素の算出値の変化より、有効反応活物質の量及び表面積、並びに活物質に対する電解液の拡散状態等の詳細な電池状態

に関する所要の情報を適切に推定し得る利点がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

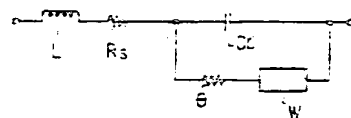
第1図は据置用鉛蓄電池のインピーダンス等価回路を示す回路図、第2図は据置用鉛蓄電池のインピーダンス実測値と等価回路インピーダンスのベクトル軌跡を示す特性曲線図、第3図は鉛蓄電池の内部インピーダンス測定手段の概要を示す説明図である。第4図は電解液抵抗の経時変化を示す、第5図は電気二重層容量の経時変化を示す、第6図は電荷移動抵抗の経時変化を示す、第7図はワールブルグ係数の経時変化を示す、また第8図は電池放電容量の経時変化を示す各特性曲線図である。

$L$ …インダクタンス成分、 $R_s$ …電解液抵抗、 $C_d$ …電気二重層容量、 $\theta$ …電荷移動抵抗、 $W$ …ワールブルグ・インピーダンス。

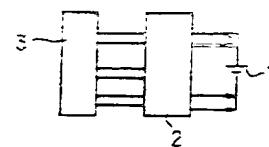
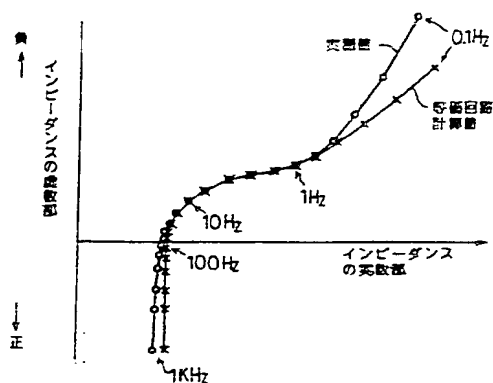
代理人 弁理士

松 本 英 俊  
(外1名)

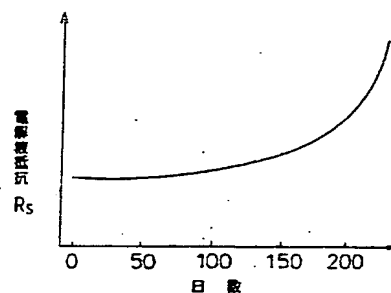




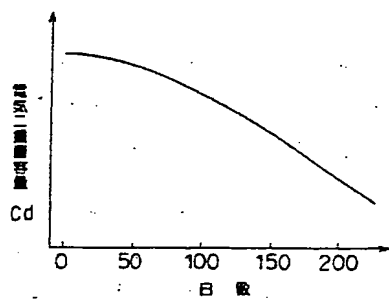
第 2 図



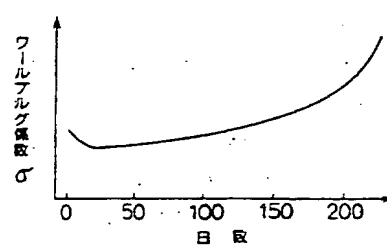
第 4 図



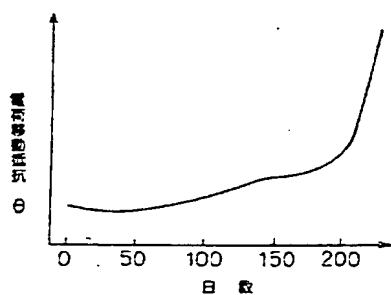
第 5 図



第 7 図



第 6 図



第 8 図

